

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation 5 :</b> <b>C01B 13/18, C01G 29/00</b>		<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 90/14307</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> <b>29. November 1990 (29.11.90)</b>
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> <b>PCT/EP90/00747</b> <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> <b>10. Mai 1990 (10.05.90)</b>		<b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> <b>MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG;</b> <b>Frankfurter Str. 250, D-6100 Darmstadt (DE).</b>	
<b>(30) Prioritätsdaten:</b> <b>P 39 16 643.0</b> <b>22. Mai 1989 (22.05.89)</b> <b>DE</b> <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> <b>MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG(DE/DE); Frankfurter Str. 250, D-6100 Darmstadt (DE).</b>		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> <b>AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent)*, DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.</b>	
<b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) :</b> <b>KUNTZ, Matthias [DE/DE]; Tannenweg 6, D-6100 Mühltal-Traisa (DE). BAUER, Gerd [DE/DE]; Windausweg 33, D-6100 Darmstadt (DE). GROBELSEK, Ingrid [DE/DE]; Adolf-Spieß-Str. 5, D-6100 Darmstadt (DE).</b>		<b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
<b>(54) Title:</b> <b>PROCESS FOR MANUFACTURING POWDERED CERAMIC OXIDES</b> <b>(54) Bezeichnung:</b> <b>VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON OXIDISCHEN KERAMIKPULVERN</b> <b>(57) Abstract</b> <p>Pyrolytic process for manufacturing powdered ceramic oxides by combustion of aqueous solutions of the corresponding metallic nitrates in the presence of fuels consisting of organic substances or elemental carbon. The quantity of nitrate in the solution is chosen in relation to the quantity of fuel so that, following ignition, combustion is essentially self-supporting and the complete combustion of the fuel is effected essentially by the nitrate oxygen.</p>			
<b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Die Erfindung betrifft ein pyrolytisches Verfahren zur Herstellung von oxidischen Keramikpulvern durch Verbrennung entsprechende Metallnitrate enthaltender wässriger Lösungen in Gegenwart von als Brennstoff fungierenden organischen Substanzen oder elementarem Kohlenstoff, wobei die Menge an Nitrat in der Lösung auf die Menge an Brennstoff so abgestimmt ist, daß nach Zündung eine sich weitgehend selbsttragende Verbrennung abläuft, bei der der Nitratsauerstoff im wesentlichen die vollständige Verbrennung des Brennstoffes bewirkt.</p>			

## BENENNUNGEN VON "DE"

Bis auf weiteres hat jede Benennung von "DE" in einer internationalen Anmeldung, deren internationaler Anmeldetag vor dem 3. Oktober 1990 liegt, Wirkung im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland mit Ausnahme des Gebietes der früheren DDR.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	MG	Madagaskar
AU	Australien	FI	Finnland	ML	Mali
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BJ	Benin	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BR	Brasilien	IT	Italien	SD	Sudan
CA	Kanada	JP	Japan	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
DE	Deutschland, Bundesrepublik	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	MC	Monaco		

- 1 -

Verfahren zur Herstellung von oxidischen Keramikpulvern

Die Erfindung betrifft/ein Verfahren zur Herstellung von oxidischen Keramikpulvern, womit diese hinsichtlich Teilchengröße und Teilchenform, Teilchengrößenverteilung, 5 Homogenität und Dichte besonders günstig erhalten werden können.

Keramische Pulver auf Basis von ein- oder mehrkomponentigen Metalloxiden werden in steigendem Maße zur Herstellung von Spezialkeramiken benötigt. Haupteinsatzgebiete 10 hierfür sind beispielsweise die Bereiche der Hochleistungswerkstoffe, etwa da, wo es auf besonders hohe Verschleiß- und/oder Temperaturfestigkeit ankommt. Typische Beispiele hierfür sind Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, 15 Aluminiumoxid-Siliziumdioxid-Verbindungen, mit Zirkondioxid verstärktes Aluminiumoxid, mit Yttrium stabilisiertes Zirkondioxid etc., die zu Formteilen oder Werkstücken verarbeitet und dann zur endgültigen Keramik gesintert bzw. gebrannt werden. Ein weiteres Haupteinsatzgebiet ist die Elektronik, wo Keramikmaterialien 20 etwa als Trägerwerkstoffe, Dielektrika, Ferroelektrika, Ferrite und Piezokeramiken verwendet werden. Gängige Anwendungen derartiger Hochleistungskeramiken sind IC-Substrate und -Gehäuse, Elektrodenmaterialien, Kondensatoren, Varistoren, Thermistoren, Piezosensoren, Weich- 25 und Hartferrite. Typische Materialien sind beispielsweise dotierte Zinkoxide, Titanate, Zirkonate, Aluminiumoxide, Bariumtitanat, Blei-Zirkonat-Titanat (PZT), Lauthanchromite,  $Y_2O_3/ZrO_2, -8/8' -Al_2O_3$ .

- 2 -

Ein besonders augenfälliges Anwendungsbeispiel von Spezialkeramiken sind die in neuester Zeit bekanntgewordenen Hochtemperatursupraleiter, die sich überwiegend aus Oxiden von Barium, Kupfer, Wismut oder Thallium und Yttrium 5 bzw. Lanthan zusammensetzen.

Ausgangsmaterialien für derartige Keramiken sind überwiegend entsprechend zusammengesetzte Metalloxidpulver. Die typischen zentralen Verfahrensschritte bei der Herstellung derartiger Keramiken sind das Formen der Pulvermas- 10 sen zu Bauteilen bzw. das Beschichten hiermit von Substraten und die anschließende Sinterung zur Keramik, wobei je nach Material meist Temperaturen zwischen etwa 800 und etwa 1500 °C zur Anwendung gelangen.

Die erforderlichen Sintertemperaturen sowie das Sinter- 15 verhalten der Keramikpulver und die Leistungsfähigkeit der erhaltenen Keramiken werden entscheidend von der Qualität der Ausgangsmaterialien beeinflußt. Die wesentlichen Qualitätsmerkmale für die Oxidpulver sind die Teilchenform, Teilchengröße, Teilchengrößenverteilung, 20 die Dichte der Partikel und die chemische Homogenität. Pulver mit groben Teilchen oder breiter Teilchengrößenverteilung, mit unregelmäßig geformter, poröser oder hohler Partikelstruktur lassen sich bei der Formgebung nicht optimal kompaktieren, so daß das Sintern erschwert 25 und die endgültige Keramik ebenfalls nicht weitgehend an die theoretisch möglichen Eigenschaften bei Dichte, Festigkeit, elektrische Leitfähigkeit, magnetische Suszeptibilität, Dielektrizitätskonstante etc. herankommt. Ein Ausgleich chemischer Inhomogenitäten im Ausgangspul- 30 ver lässt sich im Sinterprozeß - Sintern ist als Festkörperreaktion in der Regel diffusionskontrolliert - nur schwer erreichen. Heterogenitäten des Pulvers werden sich daher auch in der gesinterten Keramik mehr oder weniger wiederfinden und deren Eigenschaften ungünstig 35 beeinflussen.

Es ergibt sich daher, daß, wenn an die Keramiken besondere Ansprüche gestellt werden, die einzusetzenden Oxidpulver nur dann als optimal anzusehen sind, wenn die Partikel klein, das heißt, etwa zwischen 0,01 und 10  $\mu\text{m}$ , und mit enger Teilchengrößenverteilung, kugelförmig, kompakt und in ihrer chemischen Zusammensetzung homogen sind.

5 Es versteht sich daher von selbst, daß die bislang üblichen und in der technischen Produktion vorherrschenden Verfahren zur Herstellung von oxidischen Keramikpulvern, 10 die im wesentlichen darauf beruhen, die Ausgangsoxide zu vermahlen und zu mischen, die Mischungen gegebenenfalls zu calcinieren und erneut zu vermahlen etc., nicht die als optimal erachteten Pulvereigenschaften liefern können.

15 Alternative Techniken hierzu mit vornehmlicher Zielrichtung einer besseren Homogenität der Partikel sind bereits diskutiert worden, konnten sich in der Praxis offenbar aber noch nicht durchsetzen. Eine Übersicht hierüber läßt sich beispielsweise gewinnen aus den Publikationen D.W. 20 Johnson, Jr., "Nonconventional Powder Preparation Techniques", Ceramic Bulletin 60, 221 (1981) und D.W. Johnson, Jr., P.K. Gallagher, "Reactive Powders from Solution" in "Ceramic Processing Before Firing", G.Y. Onoda, Jr., L.L. Herch (Ed.), Wiley & Sons, New York (1978).

25 Dieser Literatur läßt sich entnehmen, daß zur Herstellung feinster, homogen zusammengesetzter Oxidpulver solche Verfahren günstigere Ergebnisse erwarten lassen, bei denen die Homogenisierung durch Lösung erfolgt und die keramischen Pulver hieraus durch Sprühreaktionsverfahren - 30 gewonnen werden. Durch Lösung entsprechender Metallsalze in den für die Keramik erforderlichen Proportionen - Reaktionen der Komponenten miteinander in der Lösung und Ausfällungen müssen jedoch ausgeschlossen sein - ist die Homogenität bereits auf atomarer/molekularer Ebene gewährleit-

- 4 -

stet. Durch Sprühen der Lösung in eine oder mehrere heiße Reaktionszonen ("Sprühpyrolyse", "Sprührösten", "Evaporativ Decomposition of Solutions" (EDS)) oder in bzw. durch eine Flamme ("Solution Combustion") wird den Lösungströpfchen mehr oder weniger schnell das Lösungsmittel entzogen und es wird eine mehr oder weniger rasche bzw. vollständige Zersetzung bis hin zum (Misch-)Oxidpulver bewirkt.

5 Systembedingt sind diese Verfahren äußerst energieaufwendig und unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten sehr ungünstig.

10 Diese Verfahren führen darüber hinaus auch nicht zu einem optimalen Ergebnis. Dies liegt an der prinzipiellen Verfahrenskonstellation, daß hierbei den durch Versprühen 15 in den Pyrolysereaktor - meist sind dies beheizte Rohröfen - erzeugten Lösungströpfchen die zum Verdunsten des Lösungsmittels und weiter zur pyrolytischen Zersetzung erforderliche Wärmeenergie durch Strahlung oder zum Teil durch Konvektion von außen zugeführt wird. Der Wärmezutritt zum System Lösungströpfchen/Salzpartikel/Oxidpartikel ist naturgemäß langsam und durch den durch die Lösungsmittelverdunstung erfolgenden Wärmeentzug darüber hinaus in der entsprechenden Reaktionszone gehindert, so daß für eine vollständige Umwandlung in das Oxid vergleichsweise hohe Temperaturen und/oder lange Verweilzeiten erforderlich sind.

20 Entscheidend für die Merkmale des so erhaltenen Oxidpartikels ist jedoch der Aufheizvorgang des Systems Lösungströpfchen/Salzpartikel/Oxidpartikel von außen nach innen. 25 Dem primären Lösungströpfchen wird durch die Wärmeeinwirkung von der Oberfläche her Lösungsmittel entzogen und es wird im Inneren, insbesondere solange noch Lösungsmittel vorhanden ist, nur langsam aufgeheizt. Es bildet

- 5 -

sich deshalb von außen her zunächst eine Salzschale bzw.  
-kruste, die eine sich mehr und mehr konzentrierende  
Lösung umschließt, und die wiederum von außen her in Oxid  
umgewandelt wird. Durch die Aufkonzentrierung kann es  
5 bei Mischlösungssystemen zu chemischen Inhomogenitäten  
im resultierenden Festpartikel kommen. Je nachdem wie  
schnell der Durchheizvorgang und die Verdunstung des  
Lösungskerns im Partikel vonstatten geht, entstehen Hohl-  
partikel, poröse Partikel oder durch Zerplatzen unregel-  
10 mäßig geformte Bruchstücke. Dieses Phänomen ist deutlich  
angesprochen, z. B. in der Publikation E. Ivers-Tiffée,  
K. Seitz, Ceramic Bulletin 66, 1384 (1987).

Die so erhaltenen Oxidpulver sind somit in ihrer Parti-  
kelstruktur keinesfalls sphärisch und kompakt, sondern  
15 sie sind porös und darüber hinaus immer noch nicht aus-  
reichend homogen in Bezug auf Form, Teilchengröße, Teil-  
chengrößenverteilung sowie chemischer Zusammensetzung.  
Es werden also je nach Qualitätsanspruch weitere Mahl-  
und Klassierungsvorgänge erforderlich. Da poröse und ins-  
20 besondere hohlkugelförmige Partikel bekanntlich auch  
durch Calcinieren, Pressen und Sintern unter Druck prak-  
tisch nicht weiter kompaktierbar sind, ist man dementspre-  
chend in der gesinterten Keramik meist von der als  
optimal angesehenen theoretischen Dichte noch weit ent-  
25 fernt.

Beim Sinterprozeß von Keramikteilen bleibt das durch  
hohlkugelförmiges Material eingebrachte Leervolumen all-  
seitig vom Festkörper umschlossen, aus dem die enthaltenen  
30 Gase erst durch Diffusion durch die Festkörpermatrix ent-  
fernt werden müßten. Dies ist unter praktikablem Aufwand  
nicht möglich, so daß entsprechende Fehler in der ferti-  
gen Keramik erhalten bleiben.

- 6 -

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zu-  
grunde, ein Verfahren aufzufinden, bei dem oxidische  
Keramikpulver erhalten werden, die die Nachteile der mit  
bekannten Verfahren hergestellten Materialien nicht auf-  
weisen und mit denen Hochleistungskeramiken mit optima-  
len Eigenschaften erhalten werden können.

Die Erfindung geht von der Zielvorstellung aus, in einem  
Pyrolyseverfahren die Wärmeenergie dem System Lösungs-  
tröpfchen/Salzpartikel/Oxidpartikel nicht von aussen zu-  
zuführen, sondern an bzw. in diesem System direkt und  
möglichst schlagartig entstehen zu lassen. Durch eine  
solchermaßen räumlich und zeitlich eng begrenzte Energie-  
entwicklung sollte dieses System einer extrem hohen  
Energiedichte unterliegen, so daß es zu einer schlag-  
artigen Durchreaktion kommt und das resultierende Oxid  
durch Aufschmelzung unter eigenen Oberflächenspannungs-  
kräften in Form von massiven, kompakten, sphärischen  
Partikeln anfällt.

Überraschend wurde nun gefunden, daß ein solches Ergeb-  
nis erzielt wird, wenn man wässrige Lösungen entsprechen-  
der Metallnitrate in Gegenwart von als Brennstoff fun-  
gierenden organischen Substanzen oder elementarem Kohlen-  
stoff verbrennt, wobei man für eine Abstimmung der Menge  
an Nitrat in der Lösung auf die Menge an Brennstoff sorgt,  
so daß nach Zündung eine sich weitgehend selbst tragende  
Verbrennung abläuft, bei der Nitratsauerstoff im wesent-  
lichen die vollständige Verbrennung des Brennstoffes  
bewirkt.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein pyrolytisches Ver-  
fahren zur Herstellung von oxidischen Keramikpulvern  
durch Verbrennung entsprechende Metallnitrate enthalten-  
der wässriger Lösungen in Gegenwart von als Brennstoff fun-  
gierenden organischen Substanzen oder elementarem Kohlen-

stoff, wobei die Menge an Nitrat in der Lösung auf die Menge an Brennstoff so abgestimmt ist, daß nach Zündung eine sich weitgehend selbst tragende Verbrennung abläuft, bei der der Nitratsauerstoff im wesentlichen die vollständige Verbrennung des Brennstoffes bewirkt.

Das dem erfindungsgemäßen Verfahren zugrundeliegende Prinzip ist, daß in dem System Tröpfchen/Partikel selbst eine hochexotherme Reaktion, nämlich die Verbrennung des Brennstoffanteiles mit Hilfe von im wesentlichen aus dem Metallnitrat generiertem Sauerstoff, abläuft, die zu der geforderten hohen Energiedichte und somit zu dem gewünschten Ergebnis führt. Entscheidendes Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens und Unterscheidungskriterium von bekannten Lösungsverbrennungsverfahren ist die Abstimmung von Gehalt an Nitrat in der Lösung auf die Menge an Brennstoff für eine im wesentlichen vollständige Umsetzung, also Verbrennung, miteinander. Lösungsverbrennungsverfahren, wie etwa aus eingangs zitierte Literatur oder aus US-Patent 2,985,506 bekannt, sind dadurch charakterisiert, daß alkoholische Metallnitrat- bzw. Metallalkoholatlösungen mit hohem Lösungsmittelüberschuss in einer Luft- oder Sauerstoffatmosphäre verbrannt oder daß die Salzlösungen einfach durch eine eigenständig betriebene Flamme gesprührt werden. Die Energieerzeugung wird hierbei im wesentlichen durch Verbrennung des Lösungsmittels bzw. des Flammenbrennstoffes mit Hilfe von außen zugeführtem Sauerstoff bewirkt, wodurch ebenfalls im Prinzip die oben dargelegten negativen Effekte der Energiezuführung von außen zum Reaktionssystem auftreten. Überschüssige Gehalte an organischer Komponente bewirken im übrigen einen unerwünschten Kohlenstoffgehalt im resultierenden Oxid.

- 8 -

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in vielgestaltiger Weise mit vergleichbarem Ergebnis durchgeführt werden, vorausgesetzt, die Abstimmung von Nitratsauerstoff und Brennstoff wird entsprechend eingehalten.

5 Stoffliche Quelle generell für die erfindungsgemäß herzustellenden oxidischen Keramikpulver sind entsprechende Metallnitrate, die in Form wässriger Lösungen zum Einsatz kommen. Typische Beispiele hierfür sind die Nitrate von Na, K, Ca, Sr, Ba, Al, Zn, Sn, Fe, Co, Ni, Ti, Zr, Pb, 10 Cu, Bi, Cr, Mn, Y, Gd, Eu.

Je nach Zusammensetzung und zu erzielender Eigenschaft der letztendlich herzustellenden Keramik werden diese Nitrate rein oder in entsprechend stöchiometrischem Gemisch eingesetzt. Für Elektronikkeramiken häufig in geringen Mengen 15 benötigte Dotierstoffe können aus Löslichkeitsgründen auch in Form anderer Salze, beispielsweise von organischen Säuren, zugesetzt werden. Durch den Einsatz des Ausgangsmaterials als Lösung ist die homogene Gleichverteilung der Komponenten von Anfang an vorgegeben. In 20 Einzelfällen, wenn schwerlösliche Dotierstoffe wie etwa  $Sb_2O_3$ , eingesetzt werden sollen, können der Lösung auch untergeordnete Mengen an hierfür übliche Lösungsvermittlern oder Komplexbildnern, wie beispielsweise Weinsäure, Zitronensäure, organische Amine, zugesetzt werden. Ge- 25 ringe Mengen unlöslicher Komponenten sind in dem Verfahren für das Ergebnis ebenfalls unschädlich, wenn sie in der Lösung homogen dispergiert sind, da auch hier durch die verfahrenstypisch extreme Temperatureinwirkung auf das Partikel im Prozeß chemische Inhomogenitäten im End- 30 produkt praktisch ausgeschlossen sind.

Die erfindungsgemäß geforderte spezifische Abstimmung des Gehaltes an Nitratsauerstoff in der Lösung auf den Brennstoff erfolgt individuell nach Art des Brennstoffes und Art der spezifischen Verfahrensausgestaltung. Hierbei

- 9 -

kann es sinnvoll oder gar erforderlich sein, der Metallnitratlösung zusätzlich Salpetersäure, vorzugsweise konzentrierte Salpetersäure, zuzufügen. Dies kann erforderlich sein, um einerseits eine höhere Metallnitratkonzentration zu ermöglichen, etwa im Falle von in Wasser alleine nur in geringeren Konzentrationen löslichen Metallnitraten, oder um schwerlösliche Dotierungskomponenten so in Lösung zu halten. Andererseits und vorzugsweise kann zusätzliche Salpetersäure als weitere Sauerstoff lieferende Komponente dienlich sein, beispielsweise um die Energiebilanz im Hinblick auf den Energieverlust durch Lösungsmittelverdunstung zu kompensieren und/oder um vollständige Verbrennung des Brennstoffes zu bewirken.

Erfindungswesentlich ist, daß der durch pyrolytische Zersetzung aus dem Gesamtgehalt an Nitrat in der Lösung generierte Sauerstoff im wesentlichen für eine sich selbst tragende vollständige Verbrennung des Brennstoffes ausreicht. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn die Mengen an Sauerstoff lieferndem Nitrat in der Lösung und Brennstoff etwa stöchiometrisch im Hinblick auf eine im wesentlichen vollständige Verbrennung eingestellt sind. Der Ausdruck "im wesentlichen" ist hier so zu verstehen, daß der für eine vollständige Verbrennung des Brennstoffes erforderliche Sauerstoff zu mindestens 75 %, vorzugsweise zu mindestens 90 %, von dem Nitratgehalt der Lösung gedeckt wird. Der jeweilige Restbedarf kann durch atmosphärischen Sauerstoff gedeckt werden. Auch ein gewisser Überschuß an Nitratsauerstoff, etwa bis 25 %, ist tolerabel.

Für eine sich selbst tragende Verbrennung ist es erforderlich, daß die Gesamtenergiebilanz des Prozesses positiv ist, d. h., daß der für die Verdunstung von Lösungsmittel, Aufheizen der brennbaren Komponenten auf Zündtemperatur und Zersetzung von Nitrat erforderliche Energieaufwand zumindest kompensiert wird. Hierfür ist es zweck-

- 10 -

mäßig, den Gehalt der Lösung an inertem Lösungsmittel wie insbesondere Wasser möglichst gering zu halten. Diese Bedingung ist erfüllt, wenn der Gesamtnitratgehalt der Lösung mindestens 30 Gew.% beträgt. Vorzugsweise wird der 5 Nitratgehalt entsprechend der Sättigungskonzentration eingestellt, was sich besonders günstig durch Verwendung von Salpetersäure, insbesondere von konzentrierter Salpetersäure, als Lösungsmittel bewerkstelligen lässt.

10 Für in dem erfindungsgemäßen Verfahren als Brennstoff fungierende Substanzen kommen in erster Linie gasförmige Kohlenwasserstoffe, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder aliphatische Alkohole, Kohlenstaub oder Gemische dieser Substanzen in Betracht. Die Anwendbarkeit ist jedoch nicht auf die in erster Linie aus wirtschaftlichen 15 Gründen getroffene Auswahl beschränkt.

20 Gasförmige Kohlenwasserstoffe sind vorzugsweise Methan, Propan, Butan und Gemische hiervon. Erdgas, das im wesentlichen aus gasförmigen Kohlenwasserstoffen besteht, ist ein leicht verfügbarer und besonders wirtschaftlicher Brennstoff.

Unter aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen oder aliphatischen Alkoholen sind im Prinzip alle entsprechenden, gängigen, organischen Lösungsmittel zu verstehen, wie beispielsweise Pentan, Hexan, Benzol, Toluol, 25 Xylol, Methanol, Ethanol, Isopropanol aber Kohlenwasserstoffgemische wie Leicht- und Schwerbenzine, Dieselöl etc. Als fester Brennstoff kommt vornehmlich Kohlenstaub in Betracht.

30 Wesentlich für das erfindungsgemäße Verfahren und alle seine Ausgestaltungsformen ist, daß die eingesetzten Brennstoffe alle durch eine mindestens 250 °C heiße Zündungsquelle entzündbar sind.

- 11 -

Die spezifische Verfahrensdurchführung kann unterschiedlich ausgestaltet werden und je nach Ausgangssituation den stofflichen Gegebenheiten optimal angepaßt werden.

5 Eine Variante besteht darin, die Nitratlösung mit dem Brennstoff zunächst innig zu vermischen und dann im Gemisch der Verbrennung zuzuführen. Diese Variante kommt insbesondere dann in Betracht, wenn flüssige Brennstoffe eingesetzt werden sollen. Kohlenstaub kann aber auch gegebenenfalls zusammen mit flüssigen Brennstoffen mit der Lösung dispergiert und so im Gemisch verbrannt werden.

10 Optimal ist diese Methode der Gemischverbrennung, wenn wasserlösliche bzw. wassermischbare Brennstoffe, wie etwa aliphatische Alkohole, eingesetzt werden.

15 Eine andere Variante besteht darin, Nitratlösung und Brennstoff getrennt zuzuführen und erst bei der Verbrennung innig zu vermischen. Diese Variante ist dann zu bevorzugen, wenn es sich bei den Brennstoffen um nicht mit Wasser mischbare Flüssigkeiten wie Kohlenwasserstoffe handelt. Optimal ist diese Methode, wenn gasförmige Kohlenwasserstoffe als Brennstoff eingesetzt werden. Es ist dies eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens.

20

25 Eine weitere Variante besteht darin, sowohl Nitratlösung und Brennstoff im Gemisch als auch zusätzlichen Brennstoff getrennt der Verbrennung zuzuführen. Diese Variante kommt besonders dann in Betracht, wenn gleichzeitig gasförmige, flüssige und gegebenenfalls feste Brennstoffe eingesetzt werden sollen. Günstig läßt sich diese Methode handhaben, wenn vom eingesetzten Brennstoff etwa 10-20

30 Gew.% in fester, 50-70 Gew.% in flüssiger und 20-30 Gew.% in gasförmiger Form vorliegen.

- 12 -

Gemeinsames Merkmal aller dieser Varianten ist, daß die Komponenten, ob im Gemisch oder getrennt, in einen Reaktionsraum gesprüht und dort durch eine mindestens 250 °C heiße Zündquelle gezündet werden. Hierbei erfolgt in jedem Fall eine heftige Verbrennungsreaktion in Form einer Flammenzone aus der die gebildeten Festpartikel in einem hell glühenden Funkenregen austreten. Anhand der Farbtemperatur des abgegebenen Lichtes kann geschlossen werden, daß in den Partikeln Temperaturen von mindestens 1000 °C, meist aber mindestens 2000 °C oder erheblich darüber, herrschen. Durch diese schlagartige Umwandlung der Flüssigkeitströpfchen in Festpartikel durch extreme Temperatur sind die erhaltenen Oxidpulver chemisch homogen und da sie praktisch in jedem Fall Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur durchlaufen haben, in ihrer Partikelstruktur massiv und unporös und weitestgehend sphärisch. Die zu erzielende Partikelgröße ist im wesentlichen abhängig von der chemischen Zusammensetzung der versprühten Lösung, von deren Konzentration sowie der Tröpfchengröße, die wiederum in bekannter Weise durch die Art der Sprühtechnik beeinflußt werden kann. Die spezifischen Verfahrensparameter des erfindungsgemäßen Verfahrens bringen es mit sich, daß die Oxidpartikel in einer engen Teilchengrößenverteilung anfallen. Da Calcinierungs- und Mahloperationen nicht mehr erforderlich sind, können die erfindungsgemäß erhaltenen Oxidpulver sofort als Rohstoffe für Keramiken eingesetzt werden.

Darüber hinaus ist das erfindungsgemäße Verfahren energetisch erheblich günstiger als gängige pyrolytische Verfahren. Da sich das System durch exotherme Reaktion selbst aufheizt, und zwar spezifisch dort, wo die Energie zur Umsetzung benötigt wird, fallen energiezehrende Vorgänge der Auf- und Beheizung des Reaktors durch externe Wärmequellen weg.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in allen seinen Varianten grundsätzlich in Vorrichtungen bzw. Anlagen durchgeführt werden, wie sie vom Prinzip her von üblichen Sprühpyrolyseverfahren bekannt sind. Derartige Vorrichtungen und Anlagen bestehen meist aus einem Rohrreaktor, der im Prinzip aufgebaut ist aus einer Einlaßzone für das zu versprühende Medium, einer Reaktionszone, in der der Pyrolysevorgang abläuft und einer Auslaßzone, die in eine Vorrichtung zum Abscheiden des Reaktionsproduktes mündet. Die Einlaßzone besteht hierbei meist aus einer oder mehrerer Düsen, durch die das Medium, gegebenenfalls auch gesteuert, versprührt wird. Die Reaktionszone ist meist indirekt durch einen Ofen oder direkt durch zugeführte heiße Verbrennungsgase beheizt. Das Auffangen des Reaktionsproduktes erfolgt meist durch Filter, Auffangkammern, einen oder mehrere Zykloone. Dem einschlägigen Fachmann sind die entsprechenden Anlagen und technischen Möglichkeiten geläufig und er kann sie problemlos auf die spezifischen Gegebenheiten des erfindungsgemäßen Verfahrens anwenden. Die Dimensionierung einer entsprechenden Anlage ist abhängig von der gewünschten Produktionskapazität und der Fahrweise, also ob teil- oder dauerkontinuierlicher Betrieb vorgesehen ist. Anlagen mit Stundenleistungen an produziertem Oxidpulver zwischen 10 g und Kg-Mengen sind ohne weiteres und ohne wesentliche prinzipielle Änderungen nur durch entsprechende Wahl der Dimensionen realisierbar.

Für die Durchführung des Verfahrens ist es erforderlich, daß das in den Reaktor gesprühte bzw. sich dort bildende Lösungs-Brennstoff-Gemisch gezündet wird, so daß sich die Reaktion in Form einer sich selbst tragenden, vollständigen Verbrennung einstellt. Hierzu muß das Gemisch in Kontakt mit einer mindestens 250 °C heißen Zündquelle kommen. Als derartige Zündquellen kommen beispielsweise in Betracht die entsprechend von außen aufgeheizte Rohr-

wandung des Reaktors oder separat im Reaktor installierte Zündquellen wie Glühkerzen, Zündkerzen, Zündflamme, elektrisch beheizte Glühdrähte oder Glühgitter. Als besonders zweckmäßig und wirksam erweist sich die Zündung mittels 5 eines mit Gas und Luft betriebenen Zündbrenners.

Wenn die Reaktion angefahren ist, d.h. nach Zündung des Reaktionsgemisches und Ausbildung einer kostanten Verbrennungsreaktion bei kontinuierlicher Zufuhr des Reaktionsgemisches, stellen sich im Reaktor schnell der- 10 artig hohe Temperaturen ein, typisch über 1000 °C, daß ein weiterer Betrieb der Zündungsquelle normalerweise entbehrlich ist. Lediglich zur Betriebssicherheit, etwa in kritischeren Einzelfällen, kann es aber sinnvoll sein, 15 die Zündungsquelle, vorzugsweise in Form einer Stützflamme, weiter zu betreiben.

Für die besonders bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens, nämlich der Verbrennung der Nitratlösung in Gegenwart von gasförmigen Kohlenwasserstoffen als Brennstoff, ist es zweckmäßig, die Gaszuführung 20 gleich in Form eines Gasbrenners zu gestalten, in dessen Flammenzone die Nitratlösung eingesprüht wird. Für das Anfahren des Betriebes sorgt man durch entsprechende Luftzufuhr zunächst für eine Zündung und Verbrennung des Brenngases und regelt nach Zuschaltung der Lösungseinsprühung die Gasmengen-, Luftmengen- und Lösungsmengezu- 25 fuhr so ein, daß durch die Pyrolyse der Nitratlösung im wesentlichen die Verbrennung des Brenngases erfolgt. Diese Regelung läßt sich beispielsweise günstig mit Hilfe einer im Reaktor installierten Lambda-Sonde erreichen, 30 die im Reaktionsabgas den Sauerstoffpartialdruck mißt, anhand dessen sich eine im wesentlichen stöchiometrische Verbrennung einstellen läßt.

- 15 -

Eine insbesondere hinsichtlich Düsen- bzw. Brennerkonstruktion besonders günstige Ausführungsform einer Vorrichtung bzw. Anlage mit der auch das erfindungsgemäße Verfahren sehr vorteilhaft durchgeführt werden kann,

5 ist Gegenstand einer parallelen Patentanmeldung.

- 16 -

Beispiele

Apparatur und Durchführung

Als Apparatur dient ein horizontal angeordneter Rohr-  
raktor von 300 cm Länge und 20 cm Innendurchmesser. Am

5 Kopfende befindet sich ein Gasbrennerkopf, dessen Düsen  
mit Propan-Butan-Gemisch und Luft gespeist werden, mit  
elektrischer Zündung. Durch eine im Brennerkopf zentral  
angeordnete Düse wird das Reaktionsgemisch in den Flammen-  
kegel eingespritzt.

10 Im rückwärtigen Bereich des Reaktors ist eine handels-  
übliche Lambdasonde installiert, mit deren Hilfe über  
die Regelung der Gas-/Luft-Zufuhr die Reaktoratmosphäre  
( $\lambda = 1,0$ : neutral,  $\lambda > 1,0$ : oxidierend,  $\lambda < 1,0$ : redu-  
zierend) eingestellt werden kann.

15 Das Oxidpulver wird in nachgeschalteten Kammerfiltern  
gesammelt.

Beispiel 1

Eine Lösung zur Herstellung eines Varistorpulvers ent-  
haltend in 65%iger  $\text{HNO}_3$

20        659,9 g/l  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$   
          22,2 g/l  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$   
          2,9 g/l  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$   
          9,2 g/l  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$   
          10,0 g/l  $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

25        3,3 g/l  $\text{Sb}_2\text{O}_3$   
          276 g/l Weinsäure (als Brennstoff)

- 17 -

wurde mit einer Dosierung von 3,0 l/h in den Flammenkegel der Apparatur gesprüht, wobei über die Gas-/Luftmengenzufuhr die Reaktoratmosphäre auf einen Wert  $\lambda = 0,90$  (reduzierend) geregelt wurde. Die Reaktortemperatur 5 lag bei 1020-1050 °C.

Es wurde ein Varistorpulver erhalten mit kompakten Partikeln, deren mittlere Größe bei ca. 0,4  $\mu\text{m}$  liegt.

Beispiel 2 (Vergleich)

Eine Varistorlösung wie in Beispiel 1, jedoch ohne Gehalt an Brennstoff Weinsäure, wurde in gleicher Weise in den Reaktor gesprüht. Die Verbrennung wurde ausschließlich vom Gas-/Luftbrenner aufrecht erhalten, wobei die Reaktoratmosphäre auf einen Wert  $\lambda = 1,05$  (oxidierend) geregelt wurde. Die Reaktortemperatur lag bei 1030-1050 °C.

10 15 Es wurde ein Varistorpulver erhalten, dessen Partikel eine hohe Porosität, deutliche Hohlkugelformen und Bruchstücke hiervon aufweisen. Der überwiegende Teil der Partikel hat eine Größe um ca. 20  $\mu\text{m}$ .

Beispiel 3

20 Zur Herstellung von 1 Mol  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -Pulver wurde ein Gemisch aus 1982,9 g 39,8%iger  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung in 6,3%iger  $\text{HNO}_3$  und 1008,2 g 58,7%iger  $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung mit einer Dosierung von 20 l/h in den Flammenkegel der Apparatur gesprüht, wobei durch Drosselung der Luftpumengenzufuhr 25 des Brenners in der Reaktoratmosphäre ein Wert  $\lambda = 0,85$  (reduzierend) eingestellt wurde. Die Reaktortemperatur lag bei 1130-1180 °C. Es wurde ein Pulver erhalten mit kompakten Partikeln einer bimodalen Größenverteilung, deren mittlere Größen bei ca. 1  $\mu\text{m}$  und ca 0,1  $\mu\text{m}$  liegen.

Patentansprüche

1. Pyrolytisches Verfahren zur Herstellung von oxi-dischen Keramikpulvern durch Verbrennung entsprechende Metallnitrate enthaltender wäßriger Lösungen  
5 in Gegenwart von als Brennstoff fungierenden organischen Substanzen oder elementarem Kohlenstoff, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an Nitrat in der Lösung auf die Menge an Brennstoff so abgestimmt ist, daß nach Zündung eine sich weitgehend selbst  
10 tragende Verbrennung abläuft, bei der der Nitratsauerstoff im wesentlichen die vollständige Verbrennung des Brennstoffes bewirkt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
15 daß die Lösung zusätzlich als Sauerstoff liefernde Komponente Salpetersäure enthält.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Mengen von Sauerstoff lieferndem Nitrat und Brennstoff etwa stöchiometrisch für eine im wesentlichen vollständige Verbrennung eingestellt sind.  
20
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Nitratgehalt der Lösung mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise entsprechend der Sättigungskonzentration, beträgt.

- 19 -

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Brennstoff gasförmige Kohlenwasserstoffe, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder aliphatische Alkohole, Kohlenstaub oder Gemische hiervon eingesetzt werden.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß Nitratlösung und Brennstoff im Gemisch miteinander der Verbrennung zugeführt werden.
- 10 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch aus Nitratlösung und Brennstoff in einen Reaktionsraum gesprührt und dort durch eine mindestens 250 °C heiße Zündquelle gezündet wird.
- 15 8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß Nitratlösung und Brennstoff getrennt zugeführt und erst bei der Verbrennung gemischt werden.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß Nitratlösung und Brennstoff getrennt in einen Reaktionsraum gesprührt und dort im Gemisch durch eine mindestens 250 °C heiße Zündquelle gezündet werden.
- 20 10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Brennstoff gasförmige Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden.
- 25 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Brennstoff Methan, Propan, Butan, Gemische hiervon, oder Erdgas eingesetzt werden.

- 20 -

12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl Nitratlösung und Brennstoff im Gemisch als auch zusätzlicher Brennstoff getrennt der Verbrennung zugeführt werden.
- 5 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten in einen Reaktionsraum gesprührt und dort durch eine mindestens 250 °C heiße Zündquelle gezündet werden.
- 10 14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß vom eingesetzten Brennstoff 10 bis 20 Gew.% in fester, 50 bis 70 Gew.% in flüssiger und 20 bis 30 Gew.% in gasförmiger Form vorliegen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 90/00747

## I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) \*

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

5  
IPC C 01 B 13/18, C 01 G 29/00

## II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>

Classification System	Classification Symbols
5 IPC	C 01 G, C 01 B

Documentation Searched other than Minimum Documentation  
to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched \*

## III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT \*

Category *	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
X	Materials Letters, vol. 6, No. 11,12 July 1988, Elsevier Science Publishers B.V. (North-Holland Physics Publishing Division), J.J. Kingsley et al.: "A novel combustion process for the synthesis of fine particle alpha-alumina and related oxide materials", pages 427-432, see page 427, right-hand column ----	1,3,5,6
A	US, A, 4065544 (B.H. HAMLING) 27 December 1977 see column 19, claim 1; column 5, lines 6-25,45-49 ----	1,5,13
P,X	WO, A, 89/12027 (BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE) 14 December 1989 see page 8, lines 21-35; page 9; page 21, claims 1,3 ----	1,3,4 ./.

\* Special categories of cited documents: <sup>10</sup>

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

## IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search

7 August 1990 (07.08.90)

Date of Mailing of this International Search Report

26 September 1990 (26.09.90)

International Searching Authority

European Patent Office

Signature of Authorized Officer

International Application No. PCT/EP 90/00747

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)

Category*	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No
A	US, A, 2985506 (SAM DI VITA) 23 May 1961 (cited in the application)	

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 9000747  
SA 36627

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 12/09/90. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US-A- 4065544	27-12-77	AU-B-	501910	05-07-79
		AU-A-	8220775	23-12-76
		BE-A-	830376	18-12-75
		CH-A-	609021	15-02-79
		DE-A-	2527148	08-01-76
		FR-A, B	2275422	16-01-76
		JP-A-	51016299	09-02-76
		NL-A-	7507276	23-12-75
		SE-A-	7507012	22-12-75
-----	-----	-----	-----	-----
WO-A- 8912027	14-12-89	US-A-	4880772	14-11-89
		AU-A-	3863189	05-01-90
-----	-----	-----	-----	-----
US-A- 2985506		None		
-----	-----	-----	-----	-----

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 90/00747

<b>I. KLASSEKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS</b> (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) <sup>6</sup>		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.CI. 5 C 01 B 13/18, C 01 G 29/00		
<b>II. RECHERCHIERTE SACHGEBiete</b>		
Recherchierter Mindestpruststoff <sup>7</sup>		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.CI. 5	C 01 G, C 01 B	
Recherchierte nicht zum Mindestpruststoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>		
<b>III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN<sup>9</sup></b>		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. 13
X	<p>Materials Letters, Band 6, Nr. 11,12, Juli 1988, Elsevier Science Publishers B.V. (North-Holland Physics Publishing Division),</p> <p>J.J. Kingsley et al.: "A novel combustion process for the synthesis of fine particle alpha-alumina and related oxide materials",</p> <p>Seiten 427-432, siehe Seite 427, rechte Spalte</p> <p style="text-align: center;">--</p>	1,3,5,6
A	<p>US, A, 4065544 (B.H. HAMLING)</p> <p>27. Dezember 1977</p> <p>siehe Spalte 19, Anspruch 1; Spalte 5, Zeilen 6-25,45-49</p> <p style="text-align: center;">--</p>	1,5,13
		./.
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen<sup>10</sup>:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
<b>IV. BESCHEINIGUNG</b>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts	
7. August 1990	26.09.90	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des beauftragten Bediensteten	
Europäisches Patentamt	M. SOTEO	

## III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)

Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO, A, 89/12027 (BATTLE MEMORIAL INSTITUTE) 14. Dezember 1989 siehe Seite 8, Zeilen 21-35; Seite 9; Seite 21, Ansprüche 1,3 --	1,3,4
A	US, A, 2985506 (SAM DI VITA) 23. Mai 1961 (in der Anmeldung erwähnt)	

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9000747  
SA 36627

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 12/09/90  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US-A- 4065544	27-12-77	AU-B-	501910	05-07-79
		AU-A-	8220775	23-12-76
		BE-A-	830376	18-12-75
		CH-A-	609021	15-02-79
		DE-A-	2527148	08-01-76
		FR-A, B	2275422	16-01-76
		JP-A-	51016299	09-02-76
		NL-A-	7507276	23-12-75
		SE-A-	7507012	22-12-75
WO-A- 8912027	14-12-89	US-A-	4880772	14-11-89
		AU-A-	3863189	05-01-90
US-A- 2985506		keine		